

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-296264

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

---

(51)Int.Cl. C23C 4/08  
C23C 4/12  
E02B 1/00

---

(21)Application number : 08-137432

(71)Applicant : NAKABOOTEC:KK  
TOKYO ELECTRIC POWER CO  
INC:THE

(22)Date of filing : 08.05.1996

(72)Inventor : OBA TADAHIKO  
KUWA MORIHIKO  
NAKAYA NOBUTO  
USUI HIDETOMO  
NAKAZAWA SHINKICHI  
ITO AKINORI  
NAGANO MASAYUKI

---

## (54) COLD ZINC SPRAYED COATING FOR CONTAMINATION PREVENTION AND METHOD FOR CONTROLLING CONTAMINATION PREVENTION IN THE SAME SPRAYED COATING

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide cold zinc sprayed coating for contamination prevention for increasing contamination prevention effect on the object by using a contamination prevention metal in place of copper or copper alloy and to provide a method for managing contamination protection in the sprayed coating, in the method for coating the surface of a steel structure or equipment (including tide zones) in contact with seawater with contamination protection metal and suppressing or preventing the sticking of marine living things to the surface of the coated metallic body.

**SOLUTION:** This cold zinc sprayed coating for contamination prevention is the one in which, at the time of coating a steel structure or equipment to be contacted with seawater with sprayed coating by a cold spraying method and suppressing or preventing the adhesion of marine living things to the sprayed coating face, the spraying material used for the thermal spraying is composed of high purity zinc having  $\geq 99.99\text{wt.\%}$  purity or an alloy obtd. by adding  $\leq 0.5\text{wt.\%}$  aluminum to the high purity zinc.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3090187  
[Date of registration] 21.07.2000  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-296264

(43)公開日 平成9年(1997)11月18日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 4/08			C 23 C 4/08	
4/12			4/12	
E 02 B 1/00	3 0 1		E 02 B 1/00	3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全10頁)

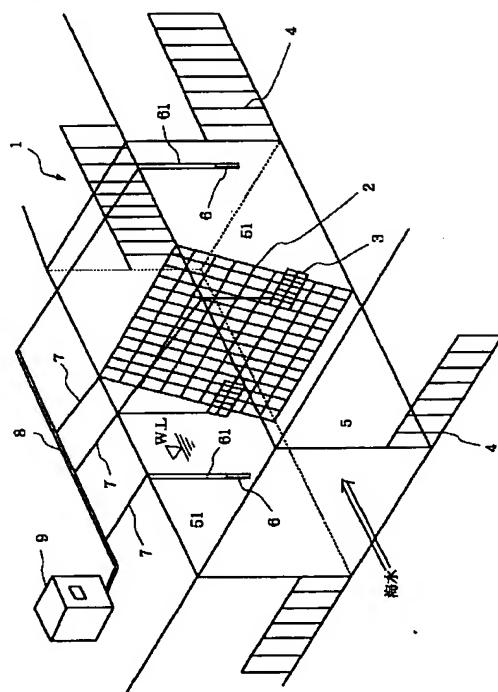
(21)出願番号	特願平8-137432	(71)出願人	000211891 株式会社ナカボーテック 東京都中央区新川二丁目5番2号
(22)出願日	平成8年(1996)5月8日	(71)出願人	000003687 東京電力株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
		(72)発明者	大庭 忠彦 東京都足立区足立4-6-12
		(72)発明者	桑 守彦 埼玉県上尾市緑ヶ丘5-13-4
		(72)発明者	仲谷 伸人 埼玉県北本市二ツ家1-374 1006号
		(74)代理人	弁理士 伊東 辰雄 (外1名) 最終頁に続ぐ

(54)【発明の名称】 防汚用常温亜鉛溶射被覆および該溶射被覆の防汚管理方法

(57)【要約】

【課題】 海水と接する鉄鋼構造物や施設（干満帯を含む）の表面を防汚金属で覆い、該被覆金属体の表面に海生生物の付着を抑制あるいは防止する方法において、銅または銅合金に代わる防汚金属で該対象への防汚効果を高める防汚用常温亜鉛溶射被覆と該溶射被覆の防汚管理方法を提供する。

【解決手段】 海水と接する鉄鋼構造物や施設に、常温溶射法で溶射被覆を施して該溶射被覆面に海生生物の着生を抑制あるいは防止するに当たって、該溶射に使用する溶射材が純度99.99重量%以上の高純度亜鉛または該高純度亜鉛に0.5重量%以下のアルミニウムを添加した合金であることを特徴とする防汚用常温亜鉛溶射被覆および該溶射被覆の防汚管理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 海水と接する鉄鋼構造物や施設に、常温溶射法で溶射被覆を施して該溶射被覆面に海生生物の着生を抑制あるいは防止するに当たって、

該溶射に使用する溶射材が純度99.99重量%以上の高純度亜鉛または該高純度亜鉛に0.5重量%以下のアルミニウムを添加した合金であることを特徴とする防汚用常温亜鉛溶射被覆。

【請求項2】 防汚用常温亜鉛溶射被覆の溶出量を調整するため、単位表面積の少なくとも被溶射面が絶縁性である板材に、該溶射と同様の常温溶射亜鉛被覆を施したプローブを作成し、該プローブと該溶射被覆した鉄鋼構造物あるいは施設との間に流れる電流をキャッチし、同一海水環境に別途設置した電流自動調整直流電源と補正電極を用いて、該溶射被覆した鉄鋼構造物あるいは施設からの流出電流を所定の範囲に維持することにより、該溶射被覆した鉄鋼構造物あるいは施設からの防汚用亜鉛イオンの流出を適正な範囲に保持することを特徴とする防汚用常温亜鉛溶射被覆の防汚管理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、海水と接触する構造物（干満帯を含む）の界面に付着する海生生物の着生抑制あるいは防止に関する。詳しくは、海洋または港湾鉄鋼構造物（施設）の海水と接する該構造物（干満帯を含む）の表面に防汚性金属からなる被覆を施して海生生物の付着抑制あるいは防止するための防汚用常温亜鉛溶射被覆および該溶射被覆の防汚管理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】海水と接する鉄鋼構造物（施設）は、海水腐食と海生生物の付着によるトラブルに悩まされ、それが対策に多大の人的あるいは物的資質が投じられている。しかし、該構造物の腐食防止対策は、耐食材料、塗装、ライニングもしくは電気防食といった防食技術の進歩により、今日ほぼ満足し得るレベルにある。

【0003】一方、海生生物付着防止（以下、防汚という）技術も種々研究が進められ既に実用化されているものも多い。例えば、塩素や次亜塩素酸塩の生成・投入、銅・錫等の毒物含有防汚塗料の塗布、銅や銅合金等の防汚金属の被覆あるいは海水電解による塩素イオンや銅イオンの生成、無毒性イオン生成金属（主として鉄鋼）の陽極活性溶解等による方法が提案されている。

【0004】これらの防汚方法は、いずれも一長一短があり対象構造物によって適材・適用を考慮しなくてはならない。コスト、寿命・メンテナンスあるいは環境二次汚染が大きな課題である。例えば、塩素や銅等の毒性イオンの生成は、濃度管理に心労が絶えず、環境条件や海生生物の生態に応じて適正な濃度に保持しなくてはなら

ず、少なくては効果が薄く、多ければ環境汚染が避けられない。桟橋・岸壁・橋脚杭といった大型固定構造物は取換えや補修が容易でないためメンテナンスやコストが大きな課題である。

【0005】防汚対策は、対象構造物の界面に該海生生物が付着するのを抑制あるいは防止することにあるから、海水中の該海生生物（有用海生生物も含まれる）を死滅させる必要はない。すなわち、対象構造物を囲む海水中に毒性イオンを海生生物が忌避あるいは死滅させる

10 に必要な濃度に維持させることは得策ではない。多くの海生生物は、成長過程で幼生期に環境内の固体表面に着地しない限り成育することができず、自然に枯死する。

【0006】言い換えると、該対象構造物の界面に海生生物が忌避する環境を構成すれば良いことになる。該対象構造物の界面から離れた海水環境、すなわち、該対象構造物の遠隔環境にまで海生生物が忌避する環境をつくる必要はない。該対象構造物の表面に防汚塗料や有毒イオンを溶出する防汚性金属で被覆するのがその例である。

【0007】海生生物が着生し、成育する対象構造物（主として鉄鋼製）の海水と接する面に防汚効果を有する材料で被覆することで海生生物に対する忌避環境が構成される。該防汚材料の自然腐食（溶解）あるいは電圧付加して陽極溶解させることによって該構造物の界面は防汚イオンで覆われるので、海生生物に対して忌避雰囲気ができる。

【0008】防汚イオンを生成する金属としては、銅および銅合金が代表的であり、対象構造物の海水と接触する界面に、板状、シート状、塗料あるいは溶射等で被覆する。

【0009】特開昭57-77290号公報には、船舶や海洋構造物の外面に銅合金製の防汚金属を取付ける方法が記載されている。特開昭59-9181号公報は銅合金製防汚タイルを構造体に取付けるに当たって、該構造体の異種金属接触腐食を抑制するため流電陽極による電気防食との併用で防食と防汚の効果を挙げる手段を開示している。また旧くは、特公昭41-5193号公報に海水を導入する暗渠または開渠の内壁面に銅陽極および陰極を設け、外部直流電源に接続して通電し、海水中に銅イオンを溶出させ海水生物の付着を防止する方法が開示されている。特公昭45-923号公報には、海水導入管の内面に一対の銅極を設け、交流または極性が転換する直流電圧を供給する方法が示されている。これら後者の二方法は、毒性イオンの環境中への放出であり、環境中に過剰の銅イオンの供給になり易い。

【0010】銅を防汚顔料とした防汚塗料も船体外板に広く使用されているが、寿命や塗装作業の点から固定海洋構造物への適用はほとんど無い。

【0011】銅あるいは銅合金からなる防汚金属板の対象構造物への被覆や防汚塗料を塗布する方法以外の手段

としては、特開昭57-11194号公報に片面に銅メッキしたプラスチックを該構造体面に貼着する方法が、特開昭62-42081号公報には構成構造物の表面を絶縁物で被覆し、その表面に銅または銅合金の溶射を行なう方法が開示されている。銅または銅合金の溶射被覆を用いた防汚については、特公昭48-39343号公報、特開昭56-51583号公報、特開昭59-145074号公報、特開昭60-88706号公報あるいは特開平2-274861号公報等に開示されている。

【0012】銅や銅合金から溶出する銅イオンは、防汚効果として優れているが、毒性が強くそれゆえに有用海生生物までも排除してしまう。言換えれば、過剰の溶出は二次環境汚染の恐れがある。船舶や大海原の構造物に對してはともかくも、港湾や沿岸固定構造物あるいは施設への適用は、溶出の抑制を図ったとしても長期的には高濃度、蓄積に伴う二次環境汚染の因になり兼ねない。また、溶出した銅イオンは還元され易く、該構造物や施設等を構成する鉄鋼の表面に析出して異種金属の接触による腐食の要因になる。また、銅の表面には酸化物や水酸化物等からなる複雑な化合物が徐々に形成され、時間の経過と共に銅の表面を覆い、それが銅の溶出を抑え防汚効果の低下をもたらす。従って、銅の表面を時々ブランシングや他の手段を用いて表面活性化を図る必要がある。通常海水中での銅の自然溶出量は、 $0.03 \text{ mm/y}$  ( $260 \text{ g/m}^2 \cdot \text{y}$ ) である。 $60 \sim 80 \text{ g/m}^2 \cdot \text{y}$  (約 $0.01 \text{ mm/y}$ ) 以上の溶出量があれば銅の表面は海生生物の付着が抑制される。銅の表面が化合物で覆われると溶出量は $40 \text{ g/m}^2 \cdot \text{y}$ 以下になり海生生物が付着しやすくなる。活性状態では、防汚に過剰な溶出となり、不活性状態では不十分な溶出になり兼ねない。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、海水と接する鉄鋼構造物や施設（干満帯を含む）の表面を防汚金属で覆い、該被覆金属体の表面に海生生物の付着を抑制あるいは防止する方法において、銅または銅合金に代わる防汚金属で該対象への防汚効果を高める防汚用常温亜鉛溶射被覆と該溶射被覆の防汚管理方法を提供することを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の目的達成は、次に示す防汚用常温亜鉛溶射被覆と該溶射被覆の防汚管理方法で解決される。

【0015】すなわち、本発明は、海水と接する鉄鋼構造物や施設（干満帯を含む）に、常温溶射法で溶射被覆を施して該溶射被覆面に海生生物の着生を抑制あるいは防止するに当たって、該溶射に使用する溶射材が純度99.99重量%以上の高純度亜鉛または該高純度亜鉛に0.5重量%以下のアルミニウムを添加した合金であることを特徴とする防汚用常温亜鉛溶射被覆にある。

【0016】また、本発明は、防汚用常温亜鉛溶射被覆の溶出量を調整するため、単位表面積の少なくとも被溶射面が絶縁性である板材に、該溶射と同様の常温溶射亜鉛被覆を施したプローブを作成し、該プローブと該溶射被覆した鉄鋼構造物あるいは施設とをアンメータを介して電気的に接続し、該プローブと該溶射被覆した鉄鋼構造物あるいは施設との間に流れる電流をキャッチし、同一海水環境に別途設置した電流自動調整直流電源と補正電極を用いて、該溶射被覆した鉄鋼構造物あるいは施設からの流出電流（溶出イオン）を所定の範囲に維持することにより、該溶射被覆した鉄鋼構造物あるいは施設からの防汚用亜鉛イオンの流出を適正な範囲に保持することを特徴とする防汚用常温亜鉛溶射被覆の防汚管理方法にある。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、海水と接する鉄鋼構造物（干満帯を含む）の表面に防汚性金属を被覆して海生生物の付着を抑制する技術に関する。

【0018】防汚性金属として広く使用されている銅または銅合金に代えて、亜鉛または亜鉛合金を使用する。亜鉛の防汚性は旧くから知られているが、銅や銅合金ほど使用されていない。

【0019】銅や銅合金に比して防汚効果に乏しく、適用濃度が高い。それだけ毒性が銅よりも低い。亜鉛は活性な金属であるから溶出し易くイオン化し易い。中性（pH 6.5 ~ 8.2）の海水中では $0.6 \sim 7 \text{ ppm}$ の溶解度を有する。銅は $0.06 \sim 0.6 \text{ ppm}$ である。一方海生生物が忌避または死滅する濃度は、銅で $0.01 \sim 0.03 \text{ ppm}$ といわれている。

【0020】亜鉛による怨嫌度はおよそ $0.5 \text{ ppm}$ といわれている。流動し、膨大な量の海水である海洋環境でかかる濃度に保持することは、実用上不可能である。また、溶出亜鉛は、銅以上に海水中の溶存酸素によって酸化されて酸化物あるいはオキシ塩化物に変じ不溶性となり防汚効果を減ずる。

【0021】防汚金属の海水との界面を考慮すると、溶出イオンは防汚金属の海水との極界面では常にイオン化が進み活性化されているので、海生生物が忌避する環境が存在することになる。

【0022】防汚金属被覆の防汚効果は、被覆金属が海水中で常に活性を保持し、寿命の長いことが肝要である。また、防汚金属被覆材の形状・大きさ・取付け・補修・取換え等施工の容易さが実用化の鍵となる。例えば、桟橋・岸壁といった護岸施設あるいは海洋大型構造物と言った半永久的な大型固定構造物等への適用に当たっては大きな要素である。

【0023】鉄鋼構造物が被汚染対象物である場合には、防汚被覆金属の種類は自ずから限定される。白金、チタン、触媒被覆バルブ金属あるいはカーボン系のいわ

ゆる不溶性材料は、海水電解による塩素および次亜塩素酸の生成用電極であるから本発明の目的達成に該当しない。銅および銅合金は防汚金属として優れた特性を有しているが、鉄鋼構造物と完全に絶縁しないと異種金属との接触による鉄鋼の異常腐食が避けられず、また銅の溶出が抑制されて防汚効果の低下になりかねない。板状、塗料、溶射あるいはメッキ複合材と言った形状で使用されるが、銅の溶解速度が $0.01 \text{ mm/y}$ を下回らない限り防汚効果が期待される。銅の海水中での自然腐食速度はおよそ $0.03 \text{ mm/y}$ である。自然状態では過剰の溶出である。しかし、海水中の溶存酸素や海水成分との反応で不溶性の化合物を形成し、それが銅の溶出を抑制し、その結果海生生物の養生を導く。銅表面の活性化を維持するためにブラッシングあるいは電解反応（酸化または還元）を利用して定期・不定期に表面の清浄化を図らねばならない。

【0024】防汚性を有し、活性な実用的金属としては亜鉛がある。亜鉛は從来から鉄鋼の防食に広く使われている。トタンとして親しまれている屋根、フェンスおよび金網等に用いられている。亜鉛の活性を利用したものに乾電池の陰極、海水中の鉄鋼構造物の電気防食用流電陽極等が良く知られている。銅に比して亜鉛が防汚金属として積極的に使用された例は少ない。活性であるがゆえに、溶出速度が亜鉛金属中の不純物、特に鉄、銅等の重金属に左右され消耗速度が不安定になり易い。海水中の自然腐食速度は、約 $0.05 \text{ mm/y}$ であるが、不純物やその含有量あるいは環境条件（溶存酸素、溶存塩類の種類と量あるいは海水のpH）によって大きく変動する。加えて、亜鉛よりも電位的に貴な成分の存在や接触によって局所的に溶出速度に差異を生じ不均一溶解を呈する。純度99.99重量%以上の亜鉛の侵食度が $0.052 \text{ mm/y}$ に対して、不純物として鉄、銅、鉛等を含む純度99.9重量%未満の亜鉛では $0.022 \text{ mm/y}$ の値が得られている。前者が均一溶解で部分的にゲル状の白色生成物が見られるのに対して、後者は灰黒色で固くて脆い生成物で覆われ局部溶解が著しい。不溶解部分が生ずると、その部分からは防汚イオンが流出しないので海生生物の着生が始まる。亜鉛は活性であるがゆえに、溶解性状は内的・外的要因の影響を受けやすく不均一溶解が避けられない。

【0025】亜鉛の海水中における侵食度 $0.05 \text{ mm/y}$ では、該亜鉛の表面に海生生物の付着を抑制できるが十分ではない。亜鉛の全面が防汚に必要な均一溶解を達成させるためには $0.1 \text{ mm/y}$ 以上の侵食度が必要である。海水に浸漬当初は $0.1 \text{ mm/y}$ 以上の侵食度を示すが、不均一溶解による不溶解部の残存や局部溶解で性能が不安定となり $0.05 \text{ mm/y}$ 以下の侵食度となつて均一な溶出が望めず、板状亜鉛を防汚金属として使用された例は知見していない。塗料の顔料としての亜鉛末の利用、溶融メッキ、電気メッキ、溶射等は鉄鋼の

腐食抑制が主眼であって防汚目的は殆どない。短期的（およそ1年ぐらい）には結果として海生生物の付着を抑制した例はある。特公昭48-39343号公報に、亜鉛または亜鉛合金で被覆（火炎溶射を含む）した船体外板の水中生物汚損防止と防食（陰極防食）が開示されている。停泊中は亜鉛を積極的にアノード溶解し、航行中は亜鉛の溶出を抑制させている。また、特開平2-274861号公報には、コンクリート表面に鉛、亜鉛または銅の1種または2種以上を混合し、ガス燃焼炎またはプラズマジェット炎で溶射皮膜を行ない、海藻や貝類の着床を抑制することが開示されている。

【0026】従来から行なわれている溶射方法（ガス炎、アーク炎）は一回の被覆厚さが、数十 $\mu\text{m}$ であり、多層重ね被覆は層間剥離の恐れがあるため数回塗りが一般的である。従って、溶射皮膜の仕上げ厚さは $100 \sim 150 \mu\text{m}$ 以下が普通であり、溶射皮膜のままで使用することは殆どなく、重防食（過酷環境中での腐食対策）用の下地として用いられている。 $200 \mu\text{m}$ 以上は特殊な例である。溶射皮膜は気孔率が10%以上の多孔性の膜であり、酸化物の巻き込みが避けられない。気孔は上層皮膜（例えは塗装）との密着力向上としての投錨効果を発揮するが、溶融した金属を圧縮空気と一緒に被投射体に吹き付けるので、皮膜の酸化や酸化物の巻き込みは避けられず、それが下層と上層との密着を害し層間剥離の因となり、重ね溶射皮膜による膜厚増大は期待できない。

【0027】近年常温溶射法が、施工の容易性のみならず、特殊な下地処理剤の開発によって素地との密着力の強化や酸化物の巻き込みが少なく、膜厚の増大も可能となつたことから注目してきた。

【0028】常温溶射法については、特開昭56-150460号公報にも記載されており公知である。常温溶射方法は、従来のアーク式溶射の圧縮空気の噴射機構を変えたものである。

【0029】アーク式溶射では、2本の線材に電流を流して発生するアークの熱により線材を溶融し、その後方より圧縮空気を噴射していた。常温溶射は、圧縮空気がアークの後方ではなく、アークを中心とする環状のノズルより噴射されるので減圧噴射となり、低温（常温近傍）での溶射ができる。従って、溶射皮膜の酸化や酸化物の巻き込みを減ずることができる。気孔は微細であり、酸化物の含有量は数重量%で従来のアーク溶射膜の $1/5 \sim 1/10$ である。

【0030】常温溶射法による溶射は、皮膜厚さの増大を可能にし、防食寿命の延長が可能になった。防食を目的とした塗装下地用亜鉛、アルミニウム、銅もしくはそれらの合金の低温溶射被覆方法については、特公平2-56424号公報および特公平3-28507号公報に開示されている。溶射膜と基材との密着性向上を図るために、セラミックス微粒子と特殊エポキシ樹脂からなる粗

面形成剤を予め基材表面に塗布した後、低温溶射を行なっている。

【0031】気孔が微細で、酸化物の生成や巻き込みが少なく、更に溶射皮膜の厚さを高めることが可能な常温溶射法を用いて、海生生物の付着が主要因で取換、修理や点検が1年以内の頻度で行なわれる鉄鋼製機械施設（例えばスクリーン）に高純度亜鉛あるいは該亜鉛に少量のアルミニウムを含有した亜鉛合金からなる防汚金属を、常温溶射することによって施設の防汚効果を高め、少なくとも2ヶ年以上に亘って点検頻度の減少、該施設の稼働寿命の延長が可能になった。溶射金属の亜鉛純度や合金種を限定して常温溶射することによって溶射皮膜の不均一溶解抑制と固着性溶解生成物の形成を減ずることができる。

【0032】中性の水中において、腐食反応で生じたZnイオンはOHイオンと反応してアモルファスの水酸化亜鉛 [Zn(OH)<sub>2</sub>] を形成する。腐食反応の進行によってアモルファスのZn(OH)<sub>2</sub> は、活性状態のZnOに変化する。このZnOはn型半導体であり、カソード（酸素還元）反応を抑制しない。また素地との密着性に乏しく保護作用を有しない。同時にアモルファスZn(OH)<sub>2</sub> は、ゲル状で電導度を有し素地の溶解を殆ど抑制しない。しかし、次第に変態しβ-Zn(OH)<sub>2</sub> に変する。β-Zn(OH)<sub>2</sub> は結晶質で、緻密で素地との密着性に優れ、皮膜は電導性に乏しくカソード反応を抑制するので保護皮膜となり素地の溶出を抑える。

【0033】海水中では塩素イオンの影響が無視できない。保護的な生成物を破壊するので、素地の溶解作用を促進する。しかし、海水中に長く放置しておくとZnO、Zn(OH)<sub>2</sub> 、ZnCl<sub>2</sub> およびH<sub>2</sub>Oが複雑に反応して、塩基性塩化亜鉛 [あるいはオキシ塩化亜鉛] 4Zn(OH)<sub>2</sub> 、ZnCl<sub>2</sub> 、6Zn(OH)<sub>2</sub> 、ZnCl<sub>2</sub> [あるいは4ZnO·ZnCl<sub>2</sub> ·4H<sub>2</sub>O、6ZnO·ZnCl<sub>2</sub> ·6H<sub>2</sub>O] を生成する。塩基性塩化亜鉛のZnCl<sub>2</sub> は、Zn(OH)<sub>2</sub> のOH基がCl<sup>-</sup> に置換されたものであり、Zn(OH)<sub>2</sub> と類似の性質を持つ。塩素イオンの存在下では、この塩基性塩化亜鉛 [あるいはオキシ塩化亜鉛] は緻密で素地との密着性に優れ、かつ電導性に乏しく素地の溶出に対して保護作用を持つ。さらに、海水中では、海水成分であるマグネシウムやカルシウムイオンが溶出亜鉛あるいは塩基性塩化亜鉛と結合して複雑な複塩を形成して強固な不溶性の化合物となる。

【0034】本発明の技術的効果は、防汚金属（Zn）の均一溶解に基づく該金属表面への海生生物の着生抑制あるいは防止することにある。すなわち溶解反応の進行で生成する上述のオキシ塩化物の形成を抑制または阻止することが必要である。対象環境が海水であり、一過性であるため、環境条件を一定に保持することは事実上不可能である。被覆防汚金属の品位と被覆施工面からの被

覆の品質向上ならびに防汚金属の溶出量の調整手段によって対応する他はない。

【0035】天然海水中のCl<sup>-</sup>イオン濃度では、亜鉛の安定生成物は、塩基性塩化亜鉛 [オキシ塩化亜鉛] である。塩基性塩化亜鉛 [オキシ塩化亜鉛] は、緻密で、不溶性で非電導性である。しかも素地との密着性も良い。亜鉛の表面に耐食性の皮膜を形成することになり、亜鉛の溶解（溶出）を抑制する。防汚を目的とする場合には常に亜鉛が一定量溶出（活性溶解）していることが必要であるから、塩基性塩化亜鉛 [オキシ塩化亜鉛] の形成は好ましくない。天然の海水中では、不純な亜鉛や酸化物のような非金属介在物の多い亜鉛被覆ほど塩基性塩化亜鉛 [オキシ塩化亜鉛] が形成しやすい。

【0036】本発明は、かかる観点から鋭意検討した結果、9.9重量%以上の亜鉛または該亜鉛に0.3重量%前後のアルミニウムを添加した合金からなる溶射材を用いて、常温溶射法で形成した溶射亜鉛皮膜が、従来から行なわれている亜鉛被覆、すなわち溶融亜鉛メッキ、フレーム溶射、アーク溶射、亜鉛末塗料と比較して溶解性、防汚性において優れた性能を有することを見出したものである。溶射被覆材として少量のアルミニウムを添加した高純度亜鉛基合金線を使用した常温溶射被覆は、溶解面が一段と均一で溶解生成物は少なく、あってもアルミニウムの影響でゲル状の生成物であるため素地との密着性に乏しく、素地の溶解性に悪影響は見られない。アルミニウムの添加量は0.01重量%でも良いが、この程度の添加は溶解性よりも铸造性や線材加工性の改善が主である。溶解性の改善には0.03重量%以上が優れている。一方、亜鉛中のアルミニウムの溶解度は250℃で0.5重量%である。均一溶解させるには異相の組織を有する合金では期待できない。単相合金がよい。常温での亜鉛に対するアルミニウムの溶解度は0.1重量%以下である。また、陰極防食用亜鉛合金陽極のアルミニウムの適正添加量は0.1~0.7重量%である。本発明の目的に適したアルミニウムの上限添加量は0.5重量%である。溶射用亜鉛合金線として数重量%から10数重量%のアルミニウムを添加したもののが使用されているが、耐食性と重防食用下地であって本発明での均一溶解性と防汚を目的とした溶射材では見聞していない。好ましい添加範囲は0.1~0.3重量%である。

【0037】被覆材や被覆方法で亜鉛溶射被覆による防汚効果の向上を図ったとしても、海水環境からの影響は無視できない。対象施設の設置場所、環境海水の水温・潮流あるいは潮の干満等の不可避な要因が存在する。変動する環境要因を抑制することは容易なことではない。何らかの手段を講じて所定の溶射被覆の溶出を確保する必要がある。

【0038】対象となる鉄鋼施設は、独立した施設は殆ど無く近接構造物と直接あるいは間接に繋がっている。

亜鉛被覆した該鉄鋼施設は、海水中に浸漬した場合、近接構造物との間で異種金属の接触によるガルバニック電池を構成する。本発明の常温溶射亜鉛被覆施設においても同様である。ガルバニック電池内を流れる電流、すなわち亜鉛の溶出量に相当するが、その大きさは、亜鉛と鉄鋼あるいは隣接構造物の電位の差に比例する。亜鉛皮膜からの流出電流をコントロールすれば良い。しかし、現実には亜鉛と電気的に接続している鉄鋼あるいは隣接構造物は、亜鉛からの流出電流で陰分極して亜鉛の電位に近づき、一方亜鉛は陽分極して電位は貴化するが、その程度は該陰分極に比して極めて小さい。両者の電位は近接し、亜鉛の電位により近くなり電位差は小さくなる。流出電流の変動に対して被覆亜鉛の電位や電位差の変動は小さく、このことは電位や電位差で溶出電流を調整することは困難であることを示している。亜鉛からの流出電流が減少すると不均一溶解を生じ、該亜鉛面に不溶解部分ができる要因となる。該不溶解部分には、溶出したZnイオンと海水との反応で塩基性塩化亜鉛〔オキシ塩化亜鉛〕を生成し、海生生物が着生可能な環境が形成される。

【0039】常に亜鉛から所定の流出電流があるようにすれば良いが、流出電流の検知や管理も容易ではない。潮の干満、流速、水温等で大きく変動する。

【0040】それ故に、少なくとも絶縁性の単位表面積を有し、防汚対象鉄鋼施設に施したと同様の常温亜鉛溶\*

\* 射皮膜処理したプローブを作製し、該対象鉄鋼施設とアンメータを介して接続し同一海水環境中に設置する。該プローブと該対象鉄鋼施設間に流れる電流をキャッチし、別途設置した自動電流調節直流電源と電極を用いて、該対象鉄鋼施設からの流出電流が所定の範囲に保持されるように自動調整する。防汚亜鉛イオンは、電流値が定まればほぼ一定の量が流出するので、防汚に適正な範囲にZnイオン量を調整することができる。亜鉛の溶出量は流出電流量に比例するので、それによって溶射亜鉛皮膜の寿命も容易に推定できる。

#### 【0041】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

##### 試験例1：海水中での亜鉛の材質と溶解性状

4種類の純度の異なる亜鉛および3種類の亜鉛-アルミニウム合金の海水中での溶解性状を調査した。片面露出面積が100cm<sup>2</sup>（両面で200cm<sup>2</sup>）の試験片を天然の海水を張った200リットル容量のFRP槽に浸漬して自然腐食試験を行なった。海水は100リットル/hでポンプ循環を行なった。テスト期間は約7カ月である。表1にテスト材質、侵食度および表面状況を示す。

#### 【0042】

##### 【表1】

材質	分析値(%)					侵食度 (mm/y)	表面状況
	Fe	Pb	Cu	Cd	Al		
最純亜鉛 (99.995重量%)	0.0001	0.00002	0.00002	0.00005	-	0.0554	均一溶解、白色生成物僅少
純亜鉛 (99.90重量%)	0.0004	0.0020	0.0003	0.0003	-	0.0546	均一溶解、白色生成物僅少
中純亜鉛 (99.97重量%)	0.0016	0.0243	0.0017	0.0006	-	0.0228	不均一溶解、灰白色固着性生成物
低純亜鉛 (99.67重量%)	0.0092	0.2800	0.0021	0.0440	-	0.0224	不均一溶解、灰色固着性大
純亜鉛 + 0.2重量% Al					0.21	0.0579	均一溶解、白色ゲル状生成物僅少
純亜鉛 + 3重量% Al					3.14	0.0213	ほぼ均一溶解、全面白色生成物被覆
純亜鉛 + 12重量% Al					11.96	0.0195	ほぼ均一溶解、灰白色固着性生成物被覆

【0043】純度99.99重量%以上の亜鉛または該亜鉛に0.2重量%程度のアルミニウムを添加した合金は溶解面が均一であり溶解を妨げる固着性の生成物もなく、あっても軟弱でゲル状のため素地の溶解を阻害しない。特に0.2重量%アルミニウム含有亜鉛合金は銀白色の溶解面を呈し、生成物の付着も極めて少ない。純度99.99重量%未満の亜鉛は、特に鉄の含有量が増加すると凹凸の激しい溶解面を呈し、生成物も灰色あるいは灰黒色で固着性であり素地の溶解を阻止している。

【0044】試験例2：純亜鉛および0.2重量%Al含有亜鉛の陽分極特性

試験例1のデータに基づいて、純亜鉛板、常温純亜鉛溶

射板および0.2重量%Al含有亜鉛線材を用いた常温溶射板の天然海水中での定電位陽分極特性を調べた。溶射用基板はSS400鋼材で、特殊下地粗面形成剤（プラスノン：大日本塗料〔株〕の商品名）を塗布した後、常温溶射で被覆した。膜厚は400μm以上である。

【0045】定電位陽分極特性試験の結果を図1に示す。測定環境は天然海水中、20°C（静止）、掃引速度20mV/m·inである。

【0046】図1中の太実線は純亜鉛板（亜鉛純度99.99%）の分極特性を示す。細実線は純亜鉛線を用いた常温亜鉛溶射被覆板で、破線は0.2重量%Al含有亜鉛合金線で常温溶射した試片での分極特性である。

各試料とも海水浸漬24h後に測定した。

【0047】いずれも純亜鉛をベースにした陽極であるから、開路電位が変わらなければ陽分極曲線は類似している。開路電位の違いは陽極素材の活性状態の差にあるものと推察される。純亜鉛板<常温亜鉛溶射被覆板<0.2重量%Al含有亜鉛常温溶射被覆板の順で活性であることを示している。

【0048】陽極電位の立上がりは、純亜鉛板<常温亜鉛溶射被覆板<0.2重量%Al含有亜鉛常温溶射被覆板の順で高電流密度側に移動している。すなわち、純亜鉛板で $10\text{mA}/\text{m}^2$  ( $0.01\text{A}/\text{m}^2$ )、常温純亜鉛溶射被覆板 $20\sim30\text{mA}/\text{m}^2$  ( $0.02\sim0.03\text{A}/\text{m}^2$ ) および0.2重量%Al含有亜鉛常温溶射被覆板 $50\sim60\text{mA}/\text{m}^2$  ( $0.05\sim0.06\text{A}/\text{m}^2$ ) を示している。これは横軸(X軸)の陽極電流密度の表面積が見掛け(試験片の寸度から算出した)の値であることから実質面積が溶射被覆板のほうが大きいことを示唆している。

【0049】溶射被覆板は、被覆材が同材であれば純亜鉛板等の板材等の形あるものに比して活性であり、電位の立上がりが高電流密度側に移る。少量のアルミニウムを添加した亜鉛合金による常温溶射被覆板はこの傾向がより顕著である。

【0050】また、いずれの陽極材も数千 $\text{mA}/\text{m}^2$  \*

\* ( $\text{mA}/\text{m}^2$ )までの電位上昇は $100\sim150\text{mV}$  ( $0.1\sim0.15\text{V}$ )で、電流の変化に対して電位の変動が小さく、溶出電流のコントロールは電位で行なうことは容易でないことを示している。

【0051】実用試験例1：実用海水中での亜鉛および亜鉛被覆材と海生生物の付着状況調査

純亜鉛板、低純度亜鉛板、溶融亜鉛メッキ鋼板、純亜鉛線を用いた通常のアーク溶射鋼板、同亜鉛線を用いた常温溶射鋼板および0.2重量%Al含有亜鉛線による常温溶射鋼板について実海水に浸漬し、各板表面への海生物の付着状況を調べた。

【0052】各試料は、亜鉛板以外は $200\text{W}\times300\text{L}\times4.5\text{mmT}$ のSS400鋼板が素板である。2種類の亜鉛板は $200\text{W}\times300\text{L}\times3.2\text{mmT}$ である。自然浸漬が主体であるが、2種類の亜鉛板、純亜鉛常温溶射板および0.2重量%Al含有亜鉛常温溶射板の4試料は、別途定電流自動調整直流電源と補助陰極を介して $50\text{mA}/\text{m}^2$ の陽極電流密度で通電する試料を付け加えた。溶射皮膜は $400\mu\text{m}$ 以上であるから上記の電流では少なくとも2年の寿命はある。テストは海生物が活動し始める3月下旬から休息する11月までの8か月間試験を行なった。試験結果の概要を表2に示す。

### 【0053】

【表2】

テスト材	テス <sup>ト</sup> 後 <sup>の</sup> 観察結果	評価 <sup>1)</sup>
純亜鉛板 (99.99重量%Zn)	圧延の筋目に沿って白色の幾分固着性生成物生成物の上にフジツボが付着、除去容易、凹凸のある溶解面	可
低純亜鉛板 (99.7重量%Zn)	灰黒色固着性生成物、フジツボ・イガイ・ボヤ等がほぼ全面を覆い、除去困難 金属面も灰黒色、極めて凹凸激しく局部溶解	不良
溶融亜鉛 メッキ鋼板	ほぼ全面に灰黒色生成物散在、除去し難い 生成物の上に海生物が付着、生成物下に孔食、一部赤錆が見られる	可
純亜鉛アーク 溶射鋼板	ほぼ全面を白または灰白色の生成物が覆う 硬軟の生成物散在 随所の生成物上にフジツボ付着、溶解面は模様状の小さい孔食多数	可
常温亜鉛 溶射鋼板	全面薄い白色ゲル状生成物、除去容易 海生物の付着点在、被膜はほぼ均一に溶解	良
常温0.2重量%Al 含有亜鉛溶射鋼板	全面薄い白色ゲル状生成物、極めて除去容易 汚れのほか生物類の付着僅少、被膜は均一溶解で銀白色	良

評価<sup>1)</sup>

良…溶解生成物少なく、海生物の付着もなく、溶解面良好

可…隨所に固着性溶解生成物あり、該生成物を中心<sup>に</sup>海生物が付着

溶解面やや不均一

不可…灰または灰黒色の固着生成生物で覆われ、海生物の付着多く、  
凹凸の顯著な不均一溶解面

【0054】 $50\text{ mA}/\text{m}^2$  の陽極電流密度で通電した4種類の試料は、低純度亜鉛板を除きいずれも不通電試料よりも溶解面や海生物の付着状況は一段と改良される。しかし、低純度亜鉛板の溶解面は黒色、固着性が頭著となり、該部分は不溶解（電流の流出が抑制される）を呈し、灰色の溶解生成物が蓄積し、その部分を中心には海生生物が着生・成長している。付加電流は局部に集中し深い孔食溶解面であった。

【0055】鉄、銅あるいは鉛等の不純物の含有量を限定した99.99%以上の高純度亜鉛または少量のアルミニウムを含有した高純度亜鉛合金を用いた常温溶射鋼板は、溶解が均一で防汚効果があり、さらに陽極溶解を付加することによってさらに溶解性や防汚性が向上することが判明した。

【0056】実施例1：実用スクリーンに常温溶射を適用した実例

上述の試験および実用試験の結果に基づいて、実施海水取水路の一次バーススクリーンに0.2重量%Al含有高純度亜鉛合金からなる線材を溶射材として、常温溶射で被覆した。

【0057】溶射は、スクリーン（格子状の鋼材からなる）をサンダーケレン後、粗面形成剤（大日本塗料製、商品名プラスノン）を $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、その上に0.2重量%Al含有亜鉛合金線材を用いて常温溶射で $500\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに被覆した。スクリーンは幅約6.1m×高さ約5.1mである。

【0058】さらに、該スクリーンとは別個に、該スクリーンと同材質の一定面積を有する同一仕様の常温溶射被覆したモニター用プローブを、該水路の上流側と下流側に一つずつ該スクリーンと海水中で短絡しないように設置した。ただし、該プローブは素地をプラスチックでエポキシ絶縁塗料を塗布後、粗面形成剤塗布と常温溶射被覆を行なった。

【0059】該スクリーンおよび該プローブに取付けた絶縁被覆導線をそれぞれ別個に導線管を通して直流電源装置まで配線し、該直流電源装置内で両者の導線は電流計を介してボンドした。

【0060】図2は、本発明を実地取水路の一次スクリーンに適用した装置の配置を示す斜視図である。同図において、1は海水導入取水路、2は一次バーススクリーン、3はモニター用プローブ、4は矢板、5：コンクリート護岸、51は取水路側壁、6は補助電極、61はPVC製鞘管、7は導線、8は導線用配管（集中導線管）、9は直流電源装置をそれぞれ示す。

【0061】一次バーススクリーンは、取水路支柱、各種のスクリーン、ポンプ、コンクリート中の鉄筋あるいは護岸矢板等と電気的に繋がっている。該スクリーンの外面は亜鉛溶射被覆がされているが、接触している他の構造物との面積比は、極めて小さい。従って、該スクリーンからの流出電流（被覆亜鉛の溶出に相当する）が大

きくなる。

【0062】プローブと該スクリーン間に流れる電流は、電流密度で $400\sim 500\text{ mA}/\text{m}^2$ （侵食度で $0.45\sim 0.75\text{ mm}/\text{y}$ ）の流出電流を検出した。防汚を目的とした亜鉛の侵食度は $0.1\text{ mm}/\text{y}$ （ $50\text{ mA}/\text{m}^2$ ）以上である。上記の検出電流は過剰の溶出であり、防汚効果において有効であっても常温溶射亜鉛被覆厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ の寿命は1ケ年に満たない。

【0063】該スクリーンの亜鉛溶射被覆の侵食度を $0.1\text{ mm}/\text{y}$ （ $50\text{ mA}/\text{m}^2$ ）強程度に抑制するため、該スクリーンを含む海水環境内に補助電極を設置し、該スクリーンと接続している矢板やコンクリート中の鉄筋に外部直流電源装置から陰極電流を供給した。これによって流出電流の要因である該スクリーンと接続している他の構造体との電位差は小さくなり、該スクリーンの亜鉛溶射被覆の侵食度を $0.1\text{ mm}/\text{y}$ （ $50\text{ mA}/\text{m}^2$ ）程度に抑制できた。

【0064】補助電極には棒状の1重量%Al含有Pbを用いた。該補助電極は該スクリーンから約4m離れた該取水路コンクリート壁面に、孔開き硬質塩化ビニル（PVC）製鞘管内に挿入してUバンドとアンカーボルトを用いて固定した。

【0065】直流電源は、自動電流調整型の電源装置である。流出電流は該電源装置ではほぼ一定に保持されるので、該スクリーンの常温溶射亜鉛被覆からの溶出電流、すなわち亜鉛溶出量は防汚に有効な範囲に保持され、かつ溶解が均一な溶射線材で被覆されているので該被覆の寿命も容易に推察できる。

【0066】本一次バーススクリーンに本発明の常温溶射亜鉛合金被覆と該被覆の防汚管理方法を約6か月間適用した結果、海生生物の付着は実質的に無視でき、溶射被覆は予想通り均一溶解で固着性生成物は見られなかった。該溶射被覆の寿命は、少なくとも3年以上あると確認できた。

【0067】

【発明の効果】以上説明したように、溶射用亜鉛の材質を選定し、特殊な下地粗面形成剤を塗布して常温溶射法で溶射皮膜（ $300\sim 800\text{ }\mu\text{m}$ の厚膜が可能）を形成した対象鉄鋼施設は、同溶射材で常温溶射を施したプローブとアンメータを介して接続して海水環境に浸漬し、溶射被覆した対象鉄鋼施設からの流出電流を所定の範囲に保持する自動電流調節直流電源と補助電極からなる装置を具備させることによって、環境要件に因く亜鉛被覆の不均一溶解は均質溶射膜面と相俟って全面から均一な流出電流が保持されるので大幅に減少する。従って、設定電流に対応する溶出電流（イオン化電流）は、溶射膜面から均一に放出されるので、従来の単に亜鉛を被覆したのみの鋼材（例えば溶融亜鉛メッキ等）に比して優れた海生生物着生抑制あるいは防止が可能となった。

【図面の簡単な説明】

(9)

15

【図1】 純亜鉛板、純亜鉛常温溶射被覆鋼板および  
0.2重量% A1亜鉛合金常温溶射被覆鋼板の海水中に  
おける陽分極特性（定電位法）を示すグラフ。

【図2】 本発明の常温亜鉛合金溶射被覆を海水取水路  
の一次バースクリーンに施し、該溶射被覆の防汚管理を  
行なう装置の配置を示す斜視図。

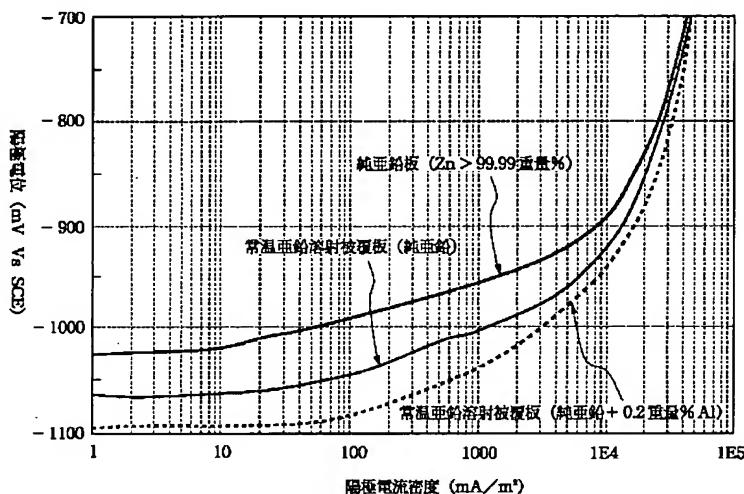
特開平9-296264

16

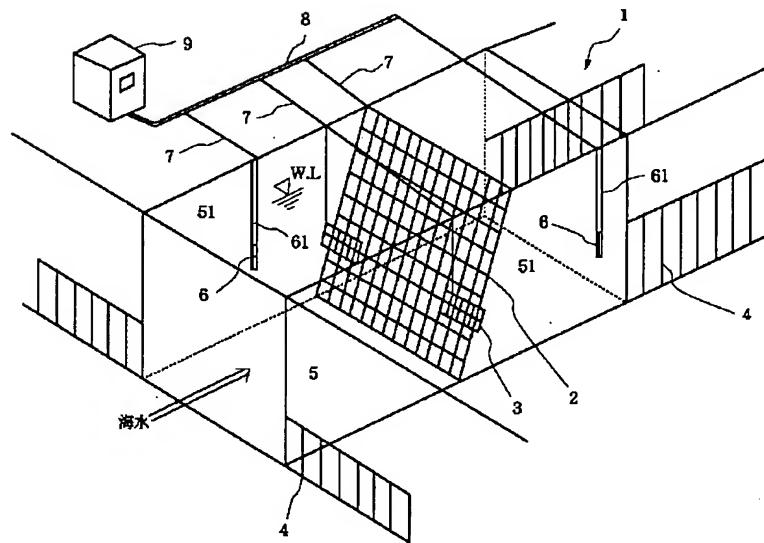
\* 【符号の説明】

1：海水導入取水路、2：一次バースクリーン、3：モ  
ニター用プローブ、4：矢板、5：コンクリート護岸、  
51：取水路側壁、6：補助電極、61：PVC製鞘  
管、7：導線、8：導線用配管（集中導線管）、9：直  
流電源装置。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 白井 英智  
埼玉県上尾市井戸木2-43-2 ベルデイ  
—上尾106号

(72)発明者 中沢 真吉  
千葉県市原市五井海岸1番地 東京電力株  
式会社五井火力発電所内

(72)発明者 伊藤 昭則  
千葉県市原市五井海岸1番地 東京電力株  
式会社五井火力発電所内

(72)発明者 永野 雅之  
千葉県市原市五井海岸1番地 東京電力株  
式会社五井火力発電所内